

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—140

⑬ Int. Cl.³

C 08 J 7/04

C 08 G 18/00

18/67

識別記号

庁内整理番号

7415—4 F

7016—4 J

7016—4 J

⑭ 公開 昭和57年(1982)1月5日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 被覆成形品の製造方法

⑯ 特 願 昭56—63492

⑰ 出 願 昭56(1981)4月28日

優先権主張 ⑱ 1980年5月1日 ⑲ 米国(US)

⑳ 145800

㉑ 発 明 者 ロバート・エフ・ネービン
 アメリカ合衆国ウイスコンシン
 州53074ポート・ワシントン・
 ノース・ホールデン・ストリー
 ト679

㉒ 発 明 者 ジェームス・アール・プロム
 アメリカ合衆国ウイスコンシン
 州53074ポート・ワシントン・
 ハイウェイ33ルート1

㉓ 出 願 人 フリーマン・ケミカル・コーポ
 レーション
 アメリカ合衆国ウイスコンシン
 州53074ポート・ワシントン・
 ピーオーボックス247

㉔ 代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明 細 書

1 発明の名称 被覆成形品の製造方法

2 特許請求の範囲

1. 嵌め合せ金型で繊維強化熱硬化プラスチック物品を生成し；該物品が所望の形に達した後、前記金型を開口し；該開口金型に、

A. (1) 有機ジイソシアネート；

(2) ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレート；

(3) アルキレンジオール、アルキレンジオールエステルおよびポリエステル；アルキレンジオールエーテルおよびポリエーテルから成る群から選ばれた有機ジオール
 の未反応の-NCO基を殆んど含まない反応生成物であるポリウレタンポリアクリレート、

B. アルファ、ベータ-エチレン系不飽和共重合性単量体、

C. 充填剤、

を含む組成物を供給し；金型を密閉して前記物品の少なくとも1表面に前記組成物を展開

させ；前記物品が一層硬化し前記組成物が硬化するまで、成形温度にて前記金型を密閉した状態に保持し；該金型を開口し、少なくともその1表面に接着性コーティングを有する繊維強化熱硬化性プラスチック成形品を取出すことを特徴とする被覆成形品の製造方法。

2. 有機ジオールがヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートのモル比が0.75～0.9であり、有機ジイソシアネートが組成物中の0.9～1.0のNCO / OH比を實現させるに十分な量である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 有機ジイソシアネートがトルエンジイソシアネートである特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 有機ジオールがジビニルとジエチレングリコールの二官能低ポリエステルである特許請求の範囲第2項記載の方法。

5. 有機ジオールがポリプロピレングリコールである特許請求の範囲第2項記載の方法。

6. エチレン系不飽和共重合性単量体の各重量部に対し、0.075～5.0重量部のポリウレタンポリアクリレートを提供する状態での第1作製の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は金型内被着コーティングを有する熱硬化繊維強化成形品に関するものである。

マツチドタイ成形-熱硬化性樹脂生成物は高湯の締め合せ金型で生成される。このプロセスの欠点のひとつは成形品の表面が不規則になる傾向があり強化繊維、通常はガラス繊維の露出面を有する傾向があることである。

金型コーティング-金型内コーティングの技術は締め合せ金型内の物品の硬化を著しく進めた後に成形品の表面の特性を改良するために開発された、米国特許第4,081,578号。マツチドタイ成形プロセスでは2個またはそれ以上の成形金型素子が共同して金型キャビティを画成する。成形組成物(重合性熱硬化性樹脂および繊維強化材および適宜充填材、触媒、離型剤、その他の試薬)を被

め合せ金型表面間の金型キャビティに入れる。成形金型素子を台わせて成形組成物を金型キャビティ全体に亘り広げ硬化が殆んど完了するまで成形材料を排除する。加熱した金型素子で重合が開始する。重合が十分に進んだ場合、すなわち物品が金型キャビティの形をとる場合、金型表面をわずかに、通常は0.076～1.016mm(3～40ミル)の間隔で分離し、液体の金型内コーティング組成物を加圧下で金型キャビティに注入する。その後金型素子を加圧下で再度台わせて、液体コーティング組成物を部分硬化物品の表面に分散させ、隣接する金型素子の表面と台わせる。適当な時間を経た後、物品の重合化が殆んど完了し、コーティング組成物の重合が殆んど完了する。このとき、金型素子を分離して被覆成形品を取り出す。

2成分金型内コーティング組成物が米国特許第4,081,578号で知られており、その成分としてポリイソシアネートが用いられ、他の成分として水酸基を末端基とする高分子量不飽和ポリエステル樹脂が用いられている。これらの組成物は混合後

のポソライフが短いので迅速に使用する必要がある。これらの組成物は堅固性が不十分である。

このため成形業者が調製し長期間保持することが出来る単一成分のコーティング組成物が必要であった。

本発明は熱硬化性繊維強化プラスチック成形品用の金型内コーティング組成物を提供するものである。この組成物はポリウレタンポリアクリレートおよび共重合性エチレン系不飽和単量体、重合開始剤および不活性粒状充填剤を含む充填剤、顔料、離型剤を含有する。ポリウレタンポリアクリレートは1. 有機ジイソシアネート、2. ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレート、3. 有機ジールの未反応-NCO基を殆んど含まない反応生成物である。

以下実施例に基づき本発明を詳細に説明する。

ポリウレタンポリアクリレートはエチレン系不飽和共重合性単量体の各重量部につき0.075～5.0重量部から成る。

ポリウレタンポリアクリレートまたはメタクリ

レート

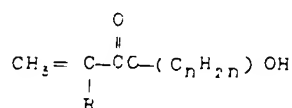
ポリウレタンポリアクリレートまたはポリメタクリレートは有機ジイソシアネート、ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートおよび有機ジールを化合させて調製することが出来るオリゴマーである。

有機ジイソシアネート 好ましい有機ジイソシアネートはトルエンジイソシアネート(TDI)である。容易に入手できるTDIの2、4-および2、6-異性体の混合物が有用である。他の有機ジイソシアネートにはイソホロンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネートがある。一般に1.0～2.2の-NCO当量を有するポリイソシアネートとモノイソシアネートの混合物が有用で本発明の目的のためジイソシアネートとして類別することができる。

ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレート 一般にこれらの物質はヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、

ヒドロキシブチルアクリレートまたはメタクリレートを含み、ヒドロキシル基は通常アルキル基のベータ位の炭素に結合している。アルキル基は5個までの炭素原子を含むことができる。

次に示す構造式は有用なヒドロキシアルキルアクリレートおよびメタクリレートである。



(式中のR = -Hまたは-CH₃、およびn = 整数2~8)。

有機ジオール ポリウレタンポリアクリレートまたはメタクリレートから成るオリゴマーのコアとして有機ジオールを用いる。ポリウレタンポリアクリレート中の有機ジオールの割合は各オリゴマーの大きさに影響する。有用な有機ジオールにはアルキレンジオール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジイソプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブ

タンジオールのヒドロキシアルキルエーテル類、ジエステルジオール、例えばジカルボン酸または無水物のジエステル反応生成物、および前述の有機ジオール、例えばアジピン酸のジエステルが含まれ、ジエチレングリコールは本発明の目的に有用な有機ジオールである。ジエステルジオールのアルキレンオキシド付加物を用いることができる。

割合 0.15~0.5モルの有機ジオールを各1モルのヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートに添加する。有機ジイソシアネートを系内のNCO / OHの比が0.9~1.0であるように加える。

調製 ポリウレタンポリアクリレートまたはメタクリレートを、-NCO基とヒドロキシル基とを反応させる適当な触媒、例えば触媒の存在下で有機ジオール、有機ジイソシアネートおよびヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートを反応させて生成する。好ましい方法では有機ジイソシアネートとヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートを反応させてアク

リルまたはメタクリル基および未反応-NCO基を有するウレタン生成物を生成する。次いで殆んど全部の-NCO基が反応するまでモノイソシアネートを有機ジオールに合せる。得られたオリゴマーを適当なエチレン系不飽和共重合性単量体に溶解して有効成分まで混合物の粒径を下げる。一般にポリウレタンポリアクリレートは約7~90パーセントの(コーティング組成物の)樹脂状成分を含みエチレン系不飽和共重合性単量体は93~10重量パーセントの(コーティング組成物の)樹脂状成分を含む。従つてポリウレタンポリアクリレートはエチレン系不飽和共重合性単量体の各重量部につき約0.075~約5.0重量部である。

共重合性単量体 共重合性単量体はスチレン、アルファメチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、ジアクリルフタレート、アクリレートまたはメタクリレートエステル、例えばエチルアクリレート、メチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレートおよび相当するメタクリレート、エチ

レングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエポキシドのアクリルおよびメタクリルエステル、例えばビスフエノールAのジグリシジルエーテルのアクリルまたはメタクリルジエステルを含む。

その他の成分 金型内コーティング組成物は抑制剤および安定剤を含み成形材料分野で既知の方法により組成物の早期重合を遅らせる。-NCO基と-OH基を反応させる触媒を含み、好ましくは錳触媒、例えばジブチル錳ジラウレートまたはオクタン酸錳一錐を含む。ステアリン酸亜鉛のような触媒剤を組成物に含有させる。所望により不活性粒状充填剤および不透明剤を顔料と共に添加する。アクリレートと共重合性単量体の付加重合用開始剤は、例えば有機過酸化物開始剤を含む。

ガラス繊維強化熱硬化性成形品 成形品は惟例上、次のA~Eの成分を含む不飽和ポリエステル樹脂組成物から作る。

A. 通常有機ポリオールと有機ポリカルボン酸のポリエステル化によつて生成し、そのうちの少な

くともノ部がエチレン系不飽和ポリカルボン酸を含む不飽和ポリエステル樹脂。

B. 不飽和ポリエステル樹脂、通常はフチレンのための非重合性単量体。

C. 粒状不活性充填剤を含む充填剤、不飽和ポリエステル樹脂と非重合性単量体との縮合重合用触媒。

D. 解型剤。

E. ガラス繊維強化物質。

成形組成物は通常 148.9°C (300°F)の範囲内の温度で締め合せ金型に入れる。この金型を閉鎖して成形組成物を両台し金型の内側の形状にする。

金型内コーティング 成形品が少くとも部分的に両台し金型の内側の形状になつた後で、金型を開け金型内コーティング組成物を入れる。その後、金型を閉鎖してコーティング組成物が少くとも成形品のノ表面に広がるようにする。金型を閉じたまま成形品を十分な時間さらに完全に硬化させ少くとも成形品のノ表面に接着性コーティングとしてコーティング組成物を硬化させる。

混合する。次いで約 80°C にて-NCO基が殆んど全部反応するまでポリエステルを徐々に反応器に添加する。70重量部の前記ポリウレタンポリアクリレート樹脂および30重量部のスチレンから、金型内コーティング組成物を調製した。この樹脂混合物を、金型解型剤としてのステアリン酸亜鉛、分散カルシウム充填剤、顔料ペーストおよび α -ブチルベンゾエート触媒と混合した。得られた混合物は触媒がない場合良好な保存寿命を示し、触媒を添加後は良好なポットライフを示した。

大きさが $35.56\text{ cm} \times 35.56\text{ cm}$ ($14'' \times 14''$)で厚さが 3.175 mm ($1/8''$)のガラス繊維強化ポリエステルの金型で、金型内被覆品を調製した。 0.076 mm (3ミル)厚さのコーティングを与えるに十分な量のコーティング組成物を開口金型内に加えた。この金型を2分間 149°C (300°F)に保持した。

得られた生成物は次に示す性質のコーティングであつた。

鉛筆硬度 = H

その後金型を開口し熱硬化性ガラス繊維強化プラスチック成形品を取出すが、これはその少くともノ表面上に本発明コーティング組成物の硬化した接着性コーティングを有する。

実施例 1

ポリウレタンポリアクリレートの調製

次の成分を反応器に混合した。

1モルのトルエンジイソシアネート、2、4-および2、6-異性体の混合物；

1モルのヒドロキシエチルメタクリレート；

アジピン酸とジエチレングリコールとの反応で生成した1/2モルの二官能価のポリエステル、このポリエステルは酸価が低くヒドロキシル価が200~210である；

ジブチル錫ジラウレート、トルエンジイソシアネートの重量につき $\frac{1}{3}$ 重量パーセント；

500 p.p.m.の安定剤；

200 p.p.m.の抑制剤。

トルエンジイソシアネートを、約 65°C にて触媒の存在下でヒドロキシメチルメタクリレートと

ガードナー光沢 = 35 (60° 角度)

接着試験 良好

色彩 均一。

実施例 2

次の成分を実施例1のように混合してポリウレタンポリアクリレートを調製した。

1モルのトルエンジイソシアネート、2、4-および2、6-異性体の混合物；

1モルのヒドロキシエチルアクリレート；

0.5モルのポリフロビレングリコール、分子量1000。

生成したポリウレタンポリアクリレート70重量部を30重量部のスチレンと混合した。得られたポリウレタンポリアクリレートのスチレン溶液をスチレン溶液に溶かしたビスフェノールAのジグリシジルエーテルのジメタクリレートエステルと混合した。得られた混合物は30%スチレン中に1重量部のスチレン溶液と1重量部のビスフェノールAのジグリシジルエーテルのジメタクリレートエステルを含んでいた。この樹脂状混合物に触

母と子増量を混合し、コーティングとして2分間
149℃(300下)にて、実施例1に述べたと同様の
の35.56cm×35.56cm(14"×14")金型品に被
覆させた。得られた被覆品は次の性質を有してい
た。

鉛筆硬度=F

ガードナー汎沢42(60°魚房)

擦着試験 優秀。

特許出願人 フリーマン・ケミカル・コーポレーション

代理人弁理士 杉 村 曉 秀

同 弁理士 杉 村 興 作